



PCT/FR 2004/002984

REC'D 07 FEB 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ V / 010501

REMISE DES PIÈCES DATE <u>09</u> <u>26 NOV. 2003</u> LIEU <u>0313964</u> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <u>26 NOV. 2003</u>		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PC/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE PARAXYLÈNE COMPRENANT UNE ÉTAPE D'ADSORPTION ET DEUX ÉTAPES D'ISOMÉRISEMENT			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	19 218 521 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

BEST AVAILABLE COPY

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 26 NOV. 2003 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 0313964	DB 540 © W / 010801
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		PC/BD	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	91218 RUEIL MALMAISON	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 52 62 72	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 52 70 03	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

DOMAINE DE L'INVENTION:

La production de paraxylène est en constante augmentation depuis trente ans à un rythme annuel moyen de 5 à 6%. Les utilisations du paraxylène sont les productions d'acide téréphtalique et de résines polyéthylène téréphtalate, pour fournir des textiles synthétiques, des cassettes audio et vidéo, des bouteilles et plus généralement des matières plastiques.

Pour satisfaire la demande toujours croissante en paraxylène, les pétrochimistes ont le choix entre pratiquer des augmentations de capacité sur des unités existantes ou construire des unités neuves nécessairement de grande taille puisque le seuil de rentabilité pour de telles unités se situent aux environs de 400 000 t/an.

La présente invention permet de répondre à ces 2 cas de figure et notamment permet de faire face à des augmentations de capacité d'unités existantes (appelés souvent dégoulottate) car les modifications impliquées sont relativement modestes.

En effet tous les équipements de l'unité de production existante peuvent être réutilisés, les ajouts consistant en 1) une vanne tout ou rien par lit ou une vanne rotative modifiée dans la section adsorption de l'unité de séparation en lit mobile simulé, 2) une colonne à distiller le raffinat-2 dans la section distillation de la dite unité, 3) un réacteur d'isomérisation préférentiellement en phase liquide, 4) une unité de recristallisation du paraxylène.

Ces ajouts permettent d'augmenter la production de paraxylène d'environ trente pour cent par rapport à l'unité existante pour un investissement réduit et sans augmentation du coût opératoire unitaire.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR:

30

La production de paraxylène de haute pureté par séparation par adsorption est bien connue de l'art antérieur. L'arrière plan technologique décrivant la production de paraxylène à très haute pureté est illustré dans le brevet EP-A-0 531 191 de la demanderesse.

BEST AVAILABLE COPY

La production de paraxylène de pureté de l'ordre de 90-95% par adsorption en lit mobile simulé suivi d'une purification finale à plus de 99,7% par cristallisation est également bien connue de l'art antérieur. Elle est illustrée dans les brevets US 5 922 924 et US 5 948 950 de la demanderesse.

5

Ces brevets enseignent comment concevoir (types de zéolithe, nombre de lits, répartition par zone des lits) et opérer (définition des 3 ratios: solvant sur charge, recyclage sur charge, extrait sur raffinat) l'unité d'adsorption de manière à augmenter la productivité de la zéolithe, baisser le nombre de lit de 24 à un nombre de 8 à 15
10 suivant les cas, et à réduire le ratio solvant sur charge en assouplissant la contrainte de pureté.

Le brevet français FR 2 792 632 de la demanderesse enseigne qu'il est possible d'utiliser deux unités distinctes d'isomérisation au sein de la boucle traitant les
15 composées aromatiques à 8 atomes de carbone.

Le schéma décrit dans le dit brevet utilise une colonne à distiller, dite colonne de séparation de l'éthylbenzène, qui peut présenter jusqu'à 200 plateaux et doit être opérée avec un taux de reflux très important. En tête de cette colonne à distiller on
20 soutire un premier flux qui est une fraction riche en éthylbenzène que l'on isomérisé en phase vapeur dans les conditions suivantes : température supérieure à 300°C, de préférence de 360°C à 480°C, pression inférieure à 2,5 MPa et de préférence de 0,5 à 0,8 MPa ($1\text{MPa} = 10^6$ Pascal), vitesse spatiale inférieure à 10 h^{-1} , de préférence comprise entre 0.5 et 6 h^{-1} , rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10,
25 et de préférence compris entre 3 et 6.

L'isomérisation en phase liquide est réalisable dans les conditions suivantes : température inférieure à 300°C et de préférence comprise entre 200 et 260°C, pression inférieure à 4 MPa et de préférence comprise entre 2 et 3 MPa, vitesse
30 spatiale inférieure à 10 h^{-1} et de préférence comprise entre 2 et 4 h^{-1} , le catalyseur étant à base de zéolithe ZSM-5 par exemple.

L'avantage de travailler avec deux isomérisations distinctes est double :

- l'isomérisation en phase liquide à basse température minimise les réactions parasites de craquage, de transalkylation et de dismutation, mais limite la conversion de l'ethylbenzene.
- 5 - L'isomérisation en phase vapeur à haute température avec une charge riche en ethylbenzene, favorise la conversion de ce produit, l'équilibre thermodynamique se situant vers 8%.

- 10 Mais l'inconvénient du procédé décrit dans le brevet FR 2 792 632 réside dans le fait que la colonne à distiller permettant de séparer les deux flux est à la fois très lourde, en investissement et très coûteuse à opérer.

- 15 La présente invention permet d'obtenir directement les deux flux alimentant chacun une unité d'isomérisation, par le soutirage au niveau de la colonne d'adsorption de deux raffinats distincts, l'un appelé raffinat intermédiaire qui va alimenter une première isomérisation en phase vapeur après élimination du désorbant, l'autre appelé raffinat-2 qui va alimenter une seconde isomérisation, préférentiellement en phase liquide, après élimination du désorbant.

- 20 La présente invention conserve donc les avantages liés à l'utilisation de deux isomérisations distinctes en opérant ces isomérisations sur deux raffinats, ce qui supprime l'inconvénient d'une très lourde colonne à distiller.

- 25 Plusieurs documents de l'art antérieur décrivent l'extraction de deux raffinats de composition distincte d'une colonne d'adsorption en lit mobile simulé.

Le brevet US 4 313 015 décrit une telle séparation en lit mobile simulé, sur zéolithe X échangée au baryum, le désorbant étant du diéthylbenzène.

- 30 L'extrait obtenu est constitué de paraxylène trop impur (99,44 %) pour être commercialisé aux normes actuelles (standard actuel = 99,7 % mini) et avec un rendement de 97,5 %.

D'autres documents (Brevets FR 2 782 714, FR 2 808 270, FR 2 822 820, FR 2 829 758 et FR 2 833 592 de la demanderesse) illustrent également des séparations utilisant une colonne à lit mobile simulé dont on soutire deux raffinats distincts en plus

de l'extrait. Ils visent tous la coproduction de paraxylène de pureté commerciale, de métaxylène et/ou d'orthoxylène.

- 5 L'ensemble des documents décrivant le soutirage de deux raffinats distincts d'une colonne d'adsorption en lit mobile simulé, présentent donc des limitations soit en terme de pureté du paraxylène obtenu, soit en terme de rendement de ce paraxylène, lié à la coproduction d'autres isomères.

10 DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION:

- Le but principal de l'invention est d'obtenir du paraxylène à une pureté d'au moins 99,7 %. Le procédé selon l'invention est un procédé de production de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en
- 15 C9+, comprenant au moins les étapes suivantes:
- une étape d'adsorption dans une unité opérant en lit mobile simulé dont sont issus au moins trois effluents: un extrait constitué essentiellement (c'est-à-dire au moins 50% poids) de paraxylène et de désorbant, une fraction intermédiaire appelée raffinat intermédiaire qui contient essentiellement de l'éthylbenzène, de préférence avec un
 - 20 fort rendement, et une seconde fraction appelée raffinat-2 qui contient essentiellement un mélange de méta et d'orthoxylène, de préférence substantiellement exempt de paraxylène et dont la teneur en éthylbenzène est de préférence inférieure à 5 %,
 - une étape d'isomérisation des C8 aromatiques, dans une unité travaillant en phase vapeur et convertissant l'éthylbenzène, pour traiter le raffinat intermédiaire,
 - 25 - une étape d'isomérisation des C8 aromatiques dans une unité travaillant en phase liquide ou en phase vapeur, de préférence en phase liquide, pour traiter le raffinat-2.
- En fonction des réglages de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé, l'extrait peut être constitué de paraxylène de pureté suffisante pour être commercialisable (i.e. supérieure à 99,7%) et de désorbant, ou bien être constitué de paraxylène à un niveau
- 30 de pureté insuffisant. Dans ce dernier cas on procède de préférence à la purification par cristallisation de l'extrait préalablement débarrassé du désorbant par distillation. Cette cristallisation sera préférentiellement conduite entre +10°C et -30°C comme décrit par exemple dans le brevet EP-B1-0 531 191. La liqueur mère issue de la

cristallisation peut alors être recyclée au niveau de l'alimentation de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé.

Le solvant de lavage des cristaux de paraxylène est par exemple choisi parmi les solvants suivants : n-pentane, eau, paraxylène purifié ou toluène, et la liqueur de lavage résultant de l'étape de lavage peut être recyclée à l'alimentation de la colonne d'adsorption en lit mobile simulé.

Plus particulièrement dans le cas d'un dégoulottage d'une unité existante, l'invention comprend de préférence en combinaison:

- une étape d'adsorption dans une unité opérant en lit mobile simulé ayant la particularité de comporter trois effluents : a) un extrait constitué de désorbant et de paraxylène dont la pureté est de préférence de l'ordre de 90-95% en pourcentages poids, b) un raffinat intermédiaire qui contient l'éthylbenzène avec de préférence un fort rendement, et c) un raffinat-2 qui contient un mélange de méta et d'orthoxyène substantiellement exempt de paraxylène, typiquement moins de 1%, et dont la teneur en éthylbenzène est de préférence inférieure à 5 %,
 - une étape de purification par cristallisation du paraxylène d'au moins une partie de l'extrait,
- une étape d'isomérisation des C8 aromatiques dans une unité travaillant en phase vapeur à haute température, convertissant l'éthylbenzène pour traiter le raffinat intermédiaire,
- une étape d'isomérisation des C8 aromatiques dans une unité travaillant préférentiellement en phase liquide à basse température pour traiter le raffinat-2.

DESCRIPTION SOMMAIRE DES FIGURES:

La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention. Les parties en pointillé correspondent à des variantes optionnelles.

La figure 2 représente un schéma de procédé selon l'art antérieur. Les numéros des flux sont les mêmes sur les figures 1 et 2 lorsque ces flux désignent des flux similaires au sens où il s'agit de flux occupant les mêmes positions dans la figure 1 et dans la figure 2.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION:

- Selon une mise en œuvre préférée, le procédé de production de paraxylène selon l'invention à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9+, comprend au moins les étapes suivantes (figure 1):
- On envoie la charge (1) dans une colonne de distillation (CD2) d'où l'on soutire en tête un mélange (3) comprenant la majeure partie du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène, et au moins une partie de l'orthoxyène, et d'où l'on soutire en fond un flux (4) d'hydrocarbures en C9-C10 et la partie restante de l'orthoxyène ;
 - On effectue une séparation du mélange de tête (3) en lit mobile simulé dans au moins une colonne de séparation (LM6) contenant une pluralité de lits interconnectés et travaillant en boucle fermée, ladite colonne comprenant au moins cinq zones délimitées par les injections du flux (3) constituant la charge de la colonne (LM6) et du désorbant (5) et les soutirages d'un extrait (7) contenant du paraxylène, d'un raffinat intermédiaire (8) contenant de l'éthylbenzène, et d'un raffinat-2 (9) contenant de l'orthoxyène et du métaxylène, la zone 1 de désorption du paraxylène étant comprise entre l'injection du désorbant (5) et le prélèvement de l'extrait (7), la zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxyène et du métaxylène étant comprise entre le prélèvement de l'extrait (7) et l'injection de la charge d'adsorption (3), la zone 3A d'adsorption du paraxylène étant comprise entre l'injection de la charge (3) et le soutirage du raffinat intermédiaire (8), la zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène étant comprise entre le soutirage de la fraction intermédiaire (8) et le soutirage du raffinat-2 (9), et la zone 5 étant comprise entre le soutirage de raffinat-2 (9) et l'injection du désorbant (5),
 - On distille le raffinat intermédiaire (8) dans une colonne CD11 pour éliminer sensiblement tout le désorbant et on soutire une première fraction distillée (14) contenant de l'éthylbenzène
 - On distille le raffinat-2 dans une colonne CD12 pour éliminer sensiblement tout le désorbant et on soutire une seconde fraction distillée (15),
 - On distille l'extrait (7) dans une colonne CD10, pour récupérer une fraction (13) enrichie en paraxylène,

- On envoie ladite première fraction distillée (14) dans une première zone d'isomérisation des C8 aromatiques (IS19) travaillant en phase vapeur et convertissant l'éthylbenzène pour obtenir un premier isomérat (22)
- On envoie au moins une partie de ladite seconde fraction distillée (15) dans une
- 5 seconde zone d'isomérisation des xylènes (IS20) pour obtenir un second isomérat (21)
- On envoie le premier isomérat (22) après élimination de ses fractions légères dans un train de séparation (29) vers la colonne de distillation (CD2).
- On recycle le second isomérat (21) soit (flux 40) à la colonne de séparation en lit mobile simulé (LM6), en mélange avec le flux de tête (3) issu de la colonne à distiller
- 10 (CD2), soit (flux 41) à la colonne à distiller (CD2), en mélange avec la charge (1).

Selon une variante plus préférée de l'invention, la fraction (13) issue de l'extrait (7) est enrichie en paraxylène à au moins 50% de pureté, et est envoyée dans au moins une zone de cristallisation (CR23) pour délivrer des cristaux de paraxylène et une liqueur

15 mère, les cristaux étant séparés de la liqueur mère, éventuellement remis en suspension, lavés et récupérés (flux 24), et la liqueur mère (25) est mélangée à la charge (1) alimentant la colonne de séparation en lit mobile simulé (LM6) via la colonne CD2.

- 20 La première zone d'isomérisation (IS19) travaillant en phase gazeuse est généralement opérée dans les conditions suivantes:
- température supérieure à 300°C, de préférence 350°C à 480°C,
 - pression inférieure à 4 MPa, de préférence 0,5 à 2 MPa,
 - vitesse spatiale horaire (V.V.H.) inférieure à 10 h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de
 - 25 préférence comprise entre 0,5 et 6 h⁻¹,
 - catalyseur contenant une zéolithe de type structural EUO, et au moins un métal du groupe VIII,
 - rapport molaire H2/hydrocarbures inférieur à 10, de préférence compris entre 3 et 6.
- 30 La seconde zone d'isomérisation (IS20) travaille de préférence en phase liquide et est opérée dans les conditions suivantes :
- Température inférieure à 300°C, de préférence 200°C à 260°C,
 - Pression inférieure à 4 MPa , de préférence entre 2 et 3 MPa,

- Vitesse spatiale horaire (V.V.H.) inférieure à 10 h^{-1} , de préférence comprise entre 2 et 4 h^{-1} ,
- Catalyseur contenant une zéolithe de type ZSM-5.

5 Il est éventuellement possible d'opérer cette seconde zone d'isomérisation avec un ajout d'hydrogène, de manière par exemple à ce que le rapport molaire $\text{H}_2/\text{hydrocarbures}$ soit inférieur à 10, de préférence compris entre 3 et 6. Un tel fonctionnement avec ajout d'hydrogène est en particulier préféré dans le cas où cette seconde zone d'isomérisation est opérée en phase vapeur.

10

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, le flux (4) de fond de la colonne à distiller (CD2) est distillé dans une colonne de distillation (CD32), pour produire en tête un flux (33) d'orthoxyène de haute pureté, et en fond un flux (34) contenant des hydrocarbures en C9-C10. Selon une sous variante de la variante précédente, le flux

15 contenant l'orthoxyène (33) est recyclé dans la zone d'isomérisation en phase liquide (IS20).

L'adsorbant utilisé dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est généralement une zéolithe X échangée au baryum ou une zéolithe Y échangée au potassium ou une zéolithe Y échangée au baryum et au potassium.

20

Le désorbant utilisé dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est généralement choisi parmi le paradiéthylbenzène, le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes en mélange. Le rapport volumique du désorbant sur la charge

25 dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est compris entre 0,5 et 2,5, et de préférence compris entre 1,4 et 1,7.

L'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est opérée à une température comprise entre 20°C et 250°C , de préférence entre 90°C et 210°C , et de manière encore préférée entre 160°C et 200°C , et sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température opératoire et 2 MPa. La teneur en éthylbenzène de la seconde fraction distillée issue du raffinat-2 (flux 15) atteint au plus

30 5% poids, et est de préférence inférieure à 1% poids.

Le catalyseur de l'unité d'isomérisation en phase gazeuse (IS19) peut comprendre une zéolithe de type structural EUO, et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments dans une proportion pondérale de 0,01% à 2% par rapport au catalyseur. Le catalyseur de l'unité d'isomérisation en phase gazeuse (IS19) peut contenir dans certains cas une zéolithe EU-1 et du platine.

Selon une variante de l'invention, une partie du flux distillé issu du raffinat-2 (flux 15) peut être envoyé dans un ensemble d'unités permettant de produire du métaxylène et /ou de l'orthoxyène à haute pureté.

10

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté à une modification d'une unité existante en vue d'une augmentation de la quantité de paraxylène produite.

Le fonctionnement du procédé selon l'invention, et en particulier la composition des différents flux, est précisé ci-après avec référence à la figure 1. La charge fraîche est introduite par la ligne (1) dans une colonne à distiller (CD2). Cette charge fraîche contient majoritairement des composés C8-aromatiques, xylènes et éthylbenzène, en proportion variable selon l'origine de la coupe. Elle peut contenir éventuellement des impuretés en quantité variable selon l'origine de la charge qui seront essentiellement des composés C9 et C10 aromatiques et des composés paraffiniques et naphthéniques.

La teneur en impuretés naphthéniques ou paraffiniques est avantageusement inférieure à 1 % poids. De manière préférée, cette teneur est inférieure à 0,3 % poids et de manière encore préférée cette teneur est inférieure à 0,1 % poids. La charge peut être issue soit d'une unité d'aromizing, soit d'une unité de dismutation du toluène, soit d'une unité de transalkylation du toluène et des C9 aromatiques.

On ajoute à la charge fraîche un isomérat véhiculé par une ligne (22) et optionnellement une liqueur mère véhiculée par les lignes (25) ou (28) dont la teneur en paraxylène est avantageusement comprise entre 25 et 40%. L'ensemble des flux (1), (22) et (28) ou (25) alimente une colonne à distiller (CD2).

L'effluent de fond (4) de la colonne (CD2) est constitué essentiellement de composés en C9 et C10 aromatiques et éventuellement d'orthoxyène. Optionnellement, le mélange (4) d'orthoxyène et d'hydrocarbures aromatiques en C9-C10 soutiré en fond de la colonne de distillation (CD2), peut être envoyé dans une autre colonne de distillation (CD32) d'où l'on extrait en tête un flux (33) d'orthoxyène de haute pureté (au moins 98,5 %), et en fond un flux (34) contenant des hydrocarbures en C9-C10.

L'effluent de tête (3) de la colonne (CD2) ainsi qu'éventuellement l'isomérat véhiculé par la ligne (21), constituent la charge d'une unité de séparation en lit mobile simulé (LM6). L'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est alimentée d'une part par la charge véhiculée par la ligne (3), et d'autre part par du désorbant véhiculé par une ligne (5).

Tout type de désorbant peut être utilisé. Le désorbant préféré est le paradiéthylbenzène, cependant d'autres désorbants tels que le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes en mélange peuvent également convenir.

Les effluents de l'unité (LM6) sont un extrait (7), un raffinat intermédiaire (8) et un raffinat-2 (9), ladite unité de séparation comprenant au moins cinq zones délimitées par les injections de charge et de désorbant, et les soutirages de raffinat intermédiaire, de raffinat-2 et d'extrait,

- la zone 1 de désorption du paraxylène, comprise entre l'injection du désorbant (5) et le soutirage de l'extrait (7), comporte de préférence au moins 4 lits d'adsorbant,
- la zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxyène et du métaxylène, comprise entre le soutirage de l'extrait (7) et l'injection de la charge (3), comporte de préférence au moins 9 lits d'adsorbants,
- la zone 3A d'adsorption du paraxylène, comprise entre l'injection de la charge (3) et le soutirage du raffinat intermédiaire (8), comporte de préférence au moins 4 lits d'adsorbants,
- la zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène, comprise entre le soutirage du raffinat intermédiaire (8) et le soutirage du raffinat-2 (9), comporte de préférence au moins trois lits d'adsorbants,

- la zone 4 comprise entre le soutirage du raffinat-2 (9) et l'injection du désorbant (5), comporte de préférence au moins deux lits d'adsorbants.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, on peut injecter le désorbant dans la zone 1 et la charge dans la zone 3A de la colonne (LM6) dans un rapport volumétrique désorbant sur charge d'au plus 1,7/1, et de manière préférée d'au plus 1,5/1.

L'extrait (7) est constitué essentiellement de toluène, de paraxylène et de désorbant. Le raffinat intermédiaire (8) est constitué essentiellement de toluène, de métaxylène et d'ortho xylène, d'éthylbenzène, de paraxylène pour la partie non récupéré dans l'extrait, et de désorbant.

Le raffinat-2 (9) est constitué essentiellement de métaxylène et d'ortho xylène et de désorbant. Il est substantiellement exempt de paraxylène et d'éthylbenzène. L'extrait (7) est envoyé dans une colonne à distiller (CD10).

En fond de la colonne (CD10) on soutire par la ligne (16) le désorbant qui est renvoyé dans la zone 1 de la colonne (LM6) par la ligne (5). En tête de la colonne (CD10), on soutire un mélange de paraxylène et de toluène par la ligne (13). Dans le cas où la pureté du paraxylène n'est pas suffisante, le mélange est envoyé vers une unité de cristallisation (CR23).

L'unité (CR23) produit du paraxylène de haute pureté qui est évacué par la ligne (24), et une liqueur mère qui peut être renvoyé soit directement à l'entrée de la colonne à distiller (CD2) par la ligne (25), soit optionnellement, vers une colonne à distiller (CD26) qui permet d'extraire du toluène en tête par la ligne (27) et un mélange de xylènes susceptible de contenir 25 à 40% de paraxylène par la ligne de fond (28) recyclé directement à l'entrée de la colonne à distiller (CD2).

Le raffinat-2 (9) est envoyé dans une colonne à distiller (CD12). En fond de la colonne (CD12) on soutire du désorbant par la ligne (18) qui est renvoyé vers la ligne (5). En tête de la colonne (CD12), on soutire un mélange de métaxylène et d'ortho xylène par une ligne (15), que l'on envoie vers l'isomérisation préférentiellement en phase liquide et à basse température (IS20).

De manière optionnelle, on peut utiliser une partie du flux (15) pour la production de métaxylène ou d'orthoxylène à haute pureté (flux 36), telle que décrite dans la demande de brevet français 01/12777, ou par tout autre moyen connu de l'homme de l'art.

L'unité d'isomérisation (IS20) préférentiellement en phase liquide peut travailler dans les conditions suivantes:

- température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 200 et 260°C,
- 10 - pression inférieure à 4 MPa, de préférence comprise entre 2 et 3 MPa,
- vitesse spatiale inférieure à 10 h⁻¹ de préférence comprise entre 2 h⁻¹ et 4 h⁻¹.

Tous les catalyseurs susceptibles d'isomériser les hydrocarbures à 8 atomes de carbone conviennent pour l'unité d'isomérisation (IS20) de la présente invention. De préférence, on utilisera un catalyseur contenant une zéolithe de type ZSM-5.

15

L'effluent de l'unité d'isomérisation (IS20) est renvoyé par la ligne (21) soit vers la colonne à distiller (CD2), soit directement à l'entrée de l'unité de séparation (LM6) dans le cas où la teneur en composés autres que les C8 -aromatiques est très faible, typiquement de l'ordre de 1 % poids.

20

Le raffinat intermédiaire est envoyé par une ligne (8) dans une colonne à distiller (CD11). En fond de la colonne (CD11) on renvoie par la ligne (17) le désorbant qui est réintroduit par la ligne (5) dans la zone 1 de l'unité de séparation (LM6). En tête de la colonne (CD11), on soutire par une ligne (14) un mélange de xylènes et d'éthylbenzène. Les effluents de la ligne (14) sont envoyés vers l'unité d'isomérisation (IS19) fonctionnant à haute température en phase vapeur.

25

L'unité d'isomérisation (IS19) est opérée de préférence dans les conditions suivantes :

- température supérieure à 300°C, de préférence de 360°C à 480°C,
- 30 - pression inférieure à 2,5 MPa et de préférence de 0,5 à 0,8 MPa,
- vitesse spatiale inférieure à 10 h⁻¹ de préférence comprise entre 0,5 h⁻¹ et 6 h⁻¹,
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre 3 et 6.

Tous les catalyseurs susceptibles d'isomériser les hydrocarbures à 8 atomes de carbone, zéolithiques ou non, conviennent pour l'unité d'isomérisation (IS19) de la présente invention. De préférence, on utilise un catalyseur contenant une zéolithe acide, par exemple de type structural MFI, MOR, MAZ, FAU et/ou EUO. De manière
 5 encore plus préférée, on utilise un catalyseur contenant une zéolithe de type structural EUO et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

De manière préférée, le catalyseur de l'unité d'isomérisation (IS19) renferme de 1 à 70% poids d'une zéolithe de type structural EUO (EU-1 par exemple) comprenant du
 10 silicium et au moins un élément T choisi de préférence parmi l'aluminium et le bore dont le rapport Si/T est compris entre 5 et 100. La dite zéolithe est sous forme hydrogène au moins en partie, et la teneur en sodium est telle que le ratio atomique Na/T est inférieur à 0,1. Eventuellement le catalyseur de l'unité d'isomérisation peut
 15 contenir entre 0,01 et 2% poids d'étain ou d'indium, et du soufre à raison de 0,5 à 2 atomes par atome de métal du groupe VIII.

L'effluent de l'unité d'isomérisation (IS19) est envoyé dans un train de séparations (29) qui permet de récupérer une partie de l'hydrogène que l'on recycle à l'unité d'isomérisation (IS19) au moyen du compresseur (30) et de la ligne (38). La partie
 20 d'hydrogène non recyclé est compensée par un appoint d'hydrogène frais. On récupère une fraction intermédiaire constituée essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques et naphéniques que l'on renvoie à l'entrée de l'unité d'isomérisation (IS19) au moyen de la ligne (31). On récupère à l'issue du train de séparation (29) un isomérat constitué des fractions les plus lourdes qui est renvoyé vers la colonne à
 25 distiller (CD2) par la ligne (22).

Dans le cas particulier d'un dégoulottage d'une boucle aromatique existante (figure 2), l'invention consiste à augmenter d'environ trente pour cent le débit de charge fraîche et le débit de paraxylène produit tout en continuant à utiliser les équipements
 30 principaux de la boucle soit;

- 1) la colonne de distillation des xylènes (CD2)
- 2) l'unité de séparation des xylènes (LM6) en lit mobile simulé fonctionnant sur quatre flux principaux (désorbant, charge, extrait contenant le paraxylène haute pureté, un seul raffinat contenant les autres hydrocarbures aromatiques en C8)

3) l'unité d'isomérisation (IS19) alimenté par le raffinat soutiré de la colonne de séparation (LM6) convertissant l'éthylbenzène utilisant par exemple un catalyseur à base de zéolithe de type structural EUO comportant un réacteur, un compresseur de recyclage, une colonne de stabilisation et une colonne permettant de récupérer les naphthènes en C8 et C9 de manière à les recycler à la charge,

Pour réaliser ce dégoulottage selon l'invention, l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) sera adaptée pour fonctionner avec cinq flux principaux (désorbant, charge, extrait, raffinat intermédiaire et raffinat-2).

10 L'unité conventionnelle à quatre flux sera modifiée de manière à pouvoir intégrer ce cinquième flux (appelé raffinat-2) et alimentant une unité d'isomérisation spécifique (IS20), l'unique raffinat d'avant le dégoulottage prenant alors l'appellation de raffinat intermédiaire et alimentant toujours l'unité d'isomérisation (IS19). Cette modification sera réalisée soit en ajoutant une vanne tout ou rien par lit, l'ensemble de ces vannes
15 étant relié à un collecteur commun, soit en modifiant la vanne rotative de manière à gérer maintenant cinq flux principaux.

Généralement, la résistance mécanique des plateaux distributeurs séparant les lits est suffisante pour accepter une augmentation de l'ordre de 30% du débit interne. Si tel
20 n'est pas le cas, un déchargement du tamis et un renforcement mécanique des plateaux devra être effectué.

De manière à séparer le raffinat-2 du désorbant, une nouvelle colonne à distiller (CD12) devra également être mise en place. Le raffinat-2 débarrassé du désorbant
25 sera isomérisé dans l'unité d'isomérisation préférentiellement en phase liquide (IS20) telle que décrite plus haut.

Il est à noter que, de préférence, l'isomérat obtenu comme effluent de l'unité (IS20) sera recyclé (flux 40) directement à l'unité d'adsorption (LM6) sans transiter par la
30 colonne de xylènes (CD2) qui généralement ne peut pas accepter une augmentation de la charge de l'ordre de 30%.

Enfin, l'augmentation de l'ordre de 30% du débit de charge et des trafics internes à la colonne d'adsorption (LM6) s'obtient au détriment de la pureté de l'extrait.

Typiquement, la teneur en impuretés dans l'extrait est multipliée par un facteur compris entre 2 et 10 suivant que le ratio désorbant sur charge est ou non maintenu. Il en résulte que seules les unités dont la pureté initiale du paraxylène était proche de 99,9% pourraient continuer à produire du paraxylène commercialisable. Dans le cas le plus général, la pureté du paraxylène tombe en dessous de 99,6% et typiquement en dessous de 99%. Ce dernier doit donc généralement subir une purification finale qui est réalisée dans l'unité de cristallisation (CR23).

D'autre part, la colonne d'extrait (CD10) n'est généralement pas capable d'accepter une augmentation de la charge de l'ordre de 30%. La solution consiste donc à utiliser la colonne de purification du paraxylène (CD35) généralement existante dans la boucle aromatique en parallèle à la colonne d'extrait (CD10).

EXEMPLES:

L'invention sera mieux comprise à la lecture des deux exemples suivants : L'exemple 1, comparatif, présente une boucle aromatique selon l'art antérieur. L'exemple 2 présente la même boucle après une augmentation de capacité de 30% réalisée selon l'invention.

Exemple 1 (comparatif)

Cet exemple illustre l'art antérieur et décrit une boucle aromatique schématisée sur la figure 2 et comportant

- une colonne de xylènes (CD2) permettant d'extraire les aromatiques en C9 et C10 (flux 4) et d'envoyer à l'unité d'adsorption (LM6) un flux (3) constitué essentiellement d'aromatiques en C8.
- une unité d'adsorption en lit mobile simulé (LM6) à 4 zones de laquelle on soutire un extrait (7) et un unique raffinat (8)
- une unité d'isomérisation (IS19) alimentée par une partie (14) du raffinat (8) après élimination du désorbant au moyen de la colonne à distiller (CD11).
- une colonne de purification du paraxylène (CD35) située en aval de la colonne à distillée CD10. En fond de ladite colonne CD35, on soutire du paraxylène (flux 37) à un niveau de pureté supérieur à 99,7 %.

On utilise comme unité de débit le millier de tonnes par an (kt/an).

La charge (1) qui alimente la boucle aromatique est issue du reforming et présente un débit de 460 kt/an. On adjoint à la charge (1) 1540 kt/an d'isomérat (22) recyclés de l'unité d'isomérisation (IS19) convertissant l'éthylbenzène. Le flux résultant est distillé dans la colonne de xylènes (CD2). Les conditions opératoires de cette colonne sont

5 les suivantes :

Colonne : 120 plateaux

Température de tête : 255°C

Pression de tête : 0,95 MPa

Température de fond : 305°C

10 Pression de fond : 1,05 MPa

On soutire en fond de la colonne (CD2) 20 kt/an d'un mélange de C9 et C10 aromatiques (flux 4) et en tête 1980 kt/an de coupe C8 aromatiques (flux 3) dont la teneur en paraxylène est environ 21%, et la teneur en éthylbenzène environ 10%.

15

Cette coupe est envoyée dans une unité d'adsorption en lit mobile simulé à quatre zones (LM6) et quatre flux principaux : la charge (flux 3), le désorbant (flux 5), l'extract (flux 7) et le raffinat (flux 8). Cette unité est composée de 24 lits contenant une zéolithe X échangée au baryum. La température est de 175°C. La configuration est : 5
20 lits en zone 1, 9 lits en zone 2, 7 lits en zone 3 et 3 lits en zone 4. Le désorbant est constitué à 99% de paradiéthylbenzène, le débit de désorbant (5) est de 3000 kt/an.

Le débit d'extract (7) en sortie de l'unité d'adsorption (LM6) est de 1200 kt/an, il est envoyé dans une colonne à distiller (CD10) de laquelle on tire en fond 790 kt/an de désorbant (16) recyclé vers l'unité d'adsorption (LM6), et en tête 410 kt/an d'un
25 mélange (13) essentiellement constitué de toluène et de paraxylène.

Ce mélange (13) est envoyé dans une colonne de distillation (CD35) permettant de soutirer 10 kt/an de toluène en tête (flux 39) et 400 kt/an de paraxylène en fond (flux 37).

30 La pureté du paraxylène obtenu est de 99,8%. Les teneurs en impuretés sont respectivement:

métaxylène: 0,08%

éthylbenzène: 0,08%

orthoxylène: 0,04%.

Le débit de raffinat (8) est de 3780 kt/an. En fond de la colonne (CD11) on soutire 2210 kt/an de désorbant (flux 17) recyclé vers l'unité de séparation (LM6), en tête de colonne on soutire 1570 kt/an de raffinat débarrassé du désorbant (flux 14) dont la teneur en paraxylène est 1% environ.

- 5 On adjoint au flux (14) 160 kt/an d'une coupe paraffinique et naphénique en C8 et C9 (flux 31). Ce mélange est injecté dans le réacteur d'isomérisation (IS19). 130 kt/an d'hydrogène sont recyclés via le compresseur 30 (flux 38) .

L'unité d'isomérisation (IS19) travaille aux conditions suivantes:

- 10 Température : 385°C

Catalyseur : contient du platine et de la zéolithe EU-1

Vitesse spatiale : 3,5 h⁻¹

Rapport H₂/hydrocarbures : 4,4 :1

Pression : 0,9 MPa

- 15

La teneur en ethylbenzène du mélange introduit dans l'unité d'isomérisation (IS19) est environ 11,5%. En sortie du réacteur d'isomérisation (IS19) un train de séparation (29) permet de produire 20 kt/an d'un gaz léger contenant essentiellement de l'hydrogène, 20 kt/an de toluène, et 160 kt/an d'une coupe paraffinique et naphénique (flux 31) citée plus haut. La partie la plus lourde de l'isomérat (flux 22), soit 1540 t/an, est recyclée vers l'entrée de la colonne de xylènes (CD2).

- 20

Exemple 2 : (selon l'invention)

Cet exemple illustre une application de l'invention consistant à augmenter la capacité de la boucle aromatique décrite dans l'exemple 1 de 30 %. Cet exemple est illustré par la figure 1 selon l'invention.

- 25

L'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est adaptée pour fonctionner avec un nouveau flux appelé raffinat-2, soit cinq flux principaux (le désorbant, la charge, l'extrait, le raffinat intermédiaire et le raffinat-2).

- 30

L'unité d'adsorption (LM6) à quatre flux de l'exemple 1 selon l'art antérieur, est donc modifiée de manière à pouvoir intégrer ce cinquième flux, soit en ajoutant une vanne

tout ou rien par lit, l'ensemble de ces vannes étant relié à un collecteur commun, soit en modifiant la vanne rotative de manière à gérer maintenant cinq flux principaux.

Généralement, la résistance mécanique des plateaux distributeurs séparant les lits est
 5 suffisante pour accepter une augmentation de l'ordre de 30% du débit interne. Si tel n'est pas le cas, un déchargement du tamis et un renforcement mécanique des plateaux doit être effectué. De manière à séparer le raffinat-2 du désorbant, une nouvelle colonne à distiller (CD12) est également mise en place.

10 On ajoute également à la boucle aromatique de l'exemple 1 une unité de cristallisation (CR23) alimentée par le flux (13) et de laquelle on extrait le paraxylène (flux 24) produit, et une liqueur mère (flux 25) qui est recyclée vers la colonne de xylènes (CD2).

15 On ajoute encore à la boucle aromatique une unité d'isomérisation travaillant en phase liquide (IS20) à basse température, alimentée par le flux (15) et dont l'effluent (flux 21 et 40) est recyclé vers l'unité d'adsorption (LM6) en mélange avec le flux (3).

La colonne d'adsorption en lit mobile simulé (LM6) est toujours composée de 24 lits
 20 contenant une zéolithe X échangée au baryum. Elle comporte à présent 5 zones définies de la manière suivante: 5 lits en zone 1, 9 lits en zone 2, 5 lits en zone 3A, 3 lits en zone 3B et 2 lits en zone 4. La température est de 175°C.

L'unité d'isomérisation en phase liquide (IS20) travaille aux conditions opératoires
 25 suivantes:

Pression : 2 MPa

Température : 260°C

Catalyseur : Contient de la zéolithe ZSM-5

Vitesse spatiale : 3 h⁻¹

30

La charge de la boucle, issue du reforming est de 600 kt/an, soit 30 % de plus que les 460 kt/an de l'exemple 1. On adjoint à la charge (1) 1540 kt/an d'isomérat (flux 22) recyclé de l'unité d'isomérisation (IS19) et 20 kt/an de liqueur mère de cristallisation

(flux 28) dont la teneur en paraxylène est de 38% . Le flux résultant est distillé dans la colonne de xylènes (CD2).

On soutire en fond de la colonne (CD2) 30 kt/an de mélange de C9 et C10 aromatiques (flux 4) et en tête 2130 kt/an de coupe C8 aromatiques (flux 3). On adjoint au flux (3) 460 kt/an d'isomérat (flux 40) issu du réacteur d'isomérisation (IS20) et on envoie le flux résultant dans une unité d'adsorption en lit mobile simulé (LM6) à cinq zones et cinq flux principaux. Le désorbant (flux 5) est constitué à 99% de paradiethylbenzène. Le débit de désorbant est de 3900 kt/an.

10

Le débit d'extraît (flux 7) en sortie de l'unité d'adsorption (LM6) est de 1580 kt/an. Il est envoyé dans les colonnes d'extraît (CD10) et de purification (CD35). Le débit d'extraît envoyé à la colonne (CD10) est de 1200 kt/an. Le débit d'extraît envoyé à la colonne (CD35) est de 380 kt/an .

15

On soutire en fond de ces colonnes 1040 kt/an de désorbant (flux 16) qui est recyclé vers l'unité d'adsorption en lit mobile simulé (LM6), et en tête 540 kt/an d'un mélange (flux 13) essentiellement constitué de toluène et de paraxylène.

20 Ce mélange (flux 13) est envoyé dans l'unité de cristallisation (CR23) d'où l'on extrait 20 Kt/an de liqueur mère riche en toluène (flux 25) qui est recyclé à l'entrée de la colonne (CD2), et 520 kt/an de paraxylène de pureté 99,8% (flux 24).

L'unité de cristallisation est constitué de deux zones de cristallisation, la première étant opérée à une température d'environ 10°C, la seconde à une température
25 d'environ -20°C.

Le débit de raffinat intermédiaire (flux 8) est de 3190 kt/an. En fond de la colonne de distillation du raffinat intermédiaire (CD11), on soutire 1600 kt/an de désorbant (flux 17) recyclé vers l'unité de séparation (LM6), et en tête de la colonne (CD11), on
30 soutire 1590 kt/an de raffinat (flux 14), dont la teneur en paraxylène est de 1% environ.

On ajoute au flux (14) 160 kt/an d'une coupe paraffinique et naphtéinique en C8 et C9 (flux 31). Le mélange des flux (14), (31) est injecté, ainsi qu'un recyclage de 130 kt/an

d'hydrogène (38), dans le réacteur d'isomérisation (IS19) qui travaille à haute température en phase vapeur sur un catalyseur contenant du platine et de la zéolithe EU-1. La teneur en éthylbenzène du dit mélange est environ 16,4%.

- 5 En sortie du réacteur d'isomérisation (IS19) un train de séparation (29) permet de produire 25 kt/an d'un gaz contenant majoritairement de l'hydrogène, 30 kt/an de toluène et 160 kt/an de la coupe paraffinique et naphténique citée plus haut (flux 31). La partie la plus lourde de l'isomérat (flux 22), soit 1540 t/an, est recyclée vers l'entrée de la colonne de xylènes (CD2). Le débit de raffinat-2 (flux 9) est de 1720 kt/an. En
- 10 fond de la colonne de distillation du raffinat-2 (CD12), on soutire 1260 kt/an de désorbant (flux 18) recyclé vers l'unité d'adsorption (LM6), et on soutire en tête 460 kt/an un flux (15) dont la teneur en éthylbenzène est de 0,07% et la teneur en paraxylène de 0,15%.
- 15 Le mélange (flux 15) est isomérisé à basse température en phase liquide dans une unité d'isomérisation (IS20), et l'isomérat obtenu (flux 21) est renvoyé directement à l'entrée de l'unité d'adsorption (LM6).

- L'essentiel des éléments constituant la boucle aromatique initiale est réutilisé, et
- 20 l'investissement associé à l'accroissement de 30% de production de paraxylène est nettement inférieur à celui qu'aurait nécessité une boucle C8-aromatique neuve de même capacité.

REVENDECATIONS

1. Procédé de production de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9+, comprenant au moins les étapes
 - 5 suivantes:
 - une étape d'adsorption dans une unité (LM6) opérant en lit mobile simulé dont sont issus au moins trois effluents: un extrait constitué essentiellement de paraxylène et de désorbant, une fraction intermédiaire appelée raffinat intermédiaire qui contient essentiellement de l'éthylbenzène, et une seconde fraction appelée raffinat-2 qui
 - 10 contient essentiellement un mélange de méta et d'orthoxylène,
 - une étape d'isomérisation des C8 aromatiques, dans une unité (IS19) travaillant en phase vapeur et convertissant l'éthylbenzène, pour traiter le raffinat intermédiaire,
 - une étape d'isomérisation des C8 aromatiques dans une unité (IS20) travaillant en phase liquide ou en phase vapeur pour traiter le raffinat-2.
 - 15
2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre, entre l'étape d'adsorption et les étapes d'isomérisation, une étape de purification par cristallisation du paraxylène d'au moins une partie de l'extrait.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 comprenant au moins les étapes suivantes:
 - On envoie la charge (1) dans une colonne de distillation (CD2) d'où l'on soutire en tête un mélange (3) comprenant la majeure partie du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène, et au moins une partie de l'orthoxylène, et d'où l'on soutire en fond un flux (4) d'hydrocarbures en C9-C10 et la partie restante de l'orthoxylène ;
 - 25 - On effectue une séparation du mélange de tête (3) en lit mobile simulé dans au moins une colonne de séparation (LM6) contenant une pluralité de lits interconnectés et travaillant en boucle fermée, ladite colonne comprenant au moins cinq zones délimitées par les injections du flux (3) constituant la charge de la colonne (LM6) et du désorbant (5) et les soutirages d'un extrait (7) contenant du paraxylène, d'un raffinat intermédiaire (8) contenant de l'éthylbenzène, et d'un raffinat-2 (9) contenant de
 - 30 l'orthoxylène et du métaxylène, la zone 1 de désorption du paraxylène étant comprise entre l'injection du désorbant (5) et le prélèvement de l'extrait (7), la zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène étant comprise entre le prélèvement de l'extrait(7) et l'injection de la charge d'adsorption (3), la zone 3A

d'adsorption du paraxylène étant comprise entre l'injection de la charge (3) et le soutirage du raffinat intermédiaire (8), la zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène étant comprise entre le soutirage de la fraction intermédiaire (8) et le soutirage du raffinat-2 (9), et la zone 5 étant comprise entre le soutirage de raffinat-2 (9) et l'injection du

5 désorbant (5),

- On distille le raffinat intermédiaire (8) dans une colonne CD11 pour éliminer sensiblement tout le désorbant et on soutire une première fraction distillée (14) contenant de l'éthylbenzène

10 - On distille le raffinat-2 dans une colonne CD12 pour éliminer sensiblement tout le désorbant et on soutire une seconde fraction distillée (15),

- On distille l'extrait (7) dans une colonne CD10 pour récupérer une fraction (13) enrichie en paraxylène,

15 - On envoie ladite première fraction distillée (14) dans une première zone d'isomérisation des C8 aromatiques (IS19) travaillant en phase vapeur et convertissant l'éthylbenzène pour obtenir un premier isomérat (22)

- On envoie au moins une partie de ladite seconde fraction distillée (15) dans une seconde zone d'isomérisation des xylènes (IS20) pour obtenir un second isomérat (21)

- On envoie le premier isomérat (22) après élimination de ses fractions légères dans un train de séparation (29) vers la colonne de distillation (CD2).

20 - On recycle le second isomérat (21) soit (flux 40) à la colonne de séparation en lit mobile simulé (LM6), en mélange avec le flux de tête (3) issu de la colonne à distiller (CD2), soit (flux 41) à la colonne à distiller (CD2), en mélange avec la charge (1).

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la fraction (13) issue de l'extrait (7)
25 est enrichie en paraxylène à au moins 50% de pureté, et est envoyée dans au moins une zone de cristallisation (CR23) pour délivrer des cristaux de paraxylène et une liqueur mère, les cristaux étant séparés de la liqueur mère, éventuellement remis en suspension, lavés et récupérés (flux 24), et la liqueur mère (25) est mélangée à la charge (1) alimentant la colonne de séparation en lit mobile simulé (LM6) via la
30 colonne à distiller (CD2).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première zone d'isomérisation (IS19) travaillant en phase gazeuse est opérée dans les conditions suivantes:

- température supérieure à 300°C,
 - pression inférieure à 4 MPa,
 - vitesse spatiale horaire (V.V.H.) inférieure à 10 h⁻¹,
 - catalyseur contenant une zéolithe de type structural EUO, et au moins un métal du
- 5 groupe VIII,
- rapport molaire H₂/hydrocarbures inférieur à 10.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la seconde zone d'isomérisation (IS20) travaille en phase liquide et est opérée dans les conditions

10 suivantes:

- température inférieure à 300°C,
- pression inférieure à 4 MPa ,
- vitesse spatiale horaire (V.V.H.) inférieure à 10 h⁻¹,
- catalyseur contenant une zéolithe de type ZSM-5.

15

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6 dans lequel le flux (4) de fond de la colonne à distiller (CD2) est distillé dans une colonne de distillation (CD32), pour produire en tête un flux (33) d'orthoxylène de haute pureté, et en fond un flux (34) contenant des hydrocarbures en C₉-C₁₀.

20

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le flux contenant l'orthoxylène (33) est recyclé dans la zone d'isomérisation en phase liquide (IS20).

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant utilisé

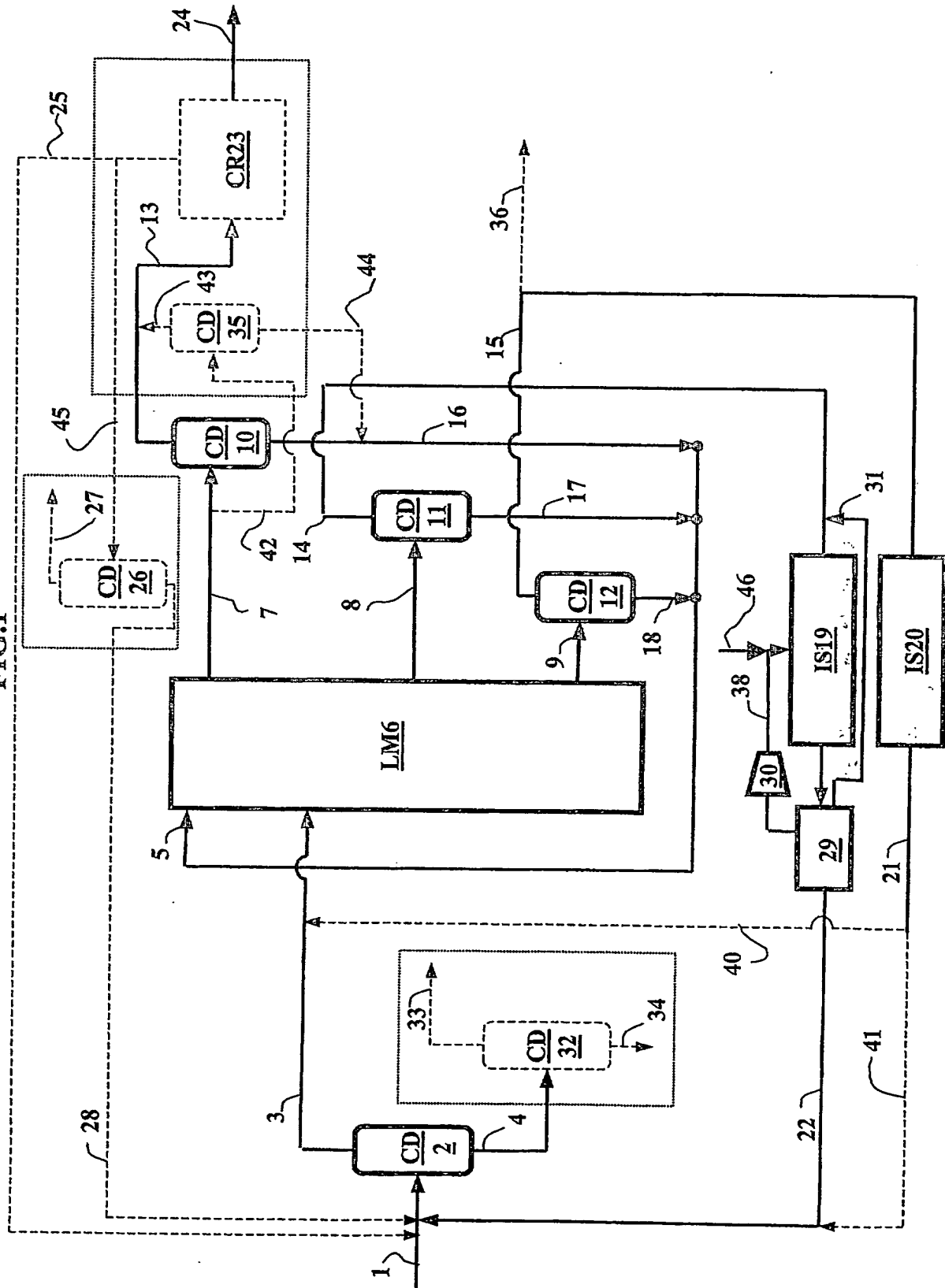
25 dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est une zéolithe X échangée au baryum ou une zéolithe Y échangée au potassium ou une zéolithe Y échangée au baryum et au potassium.

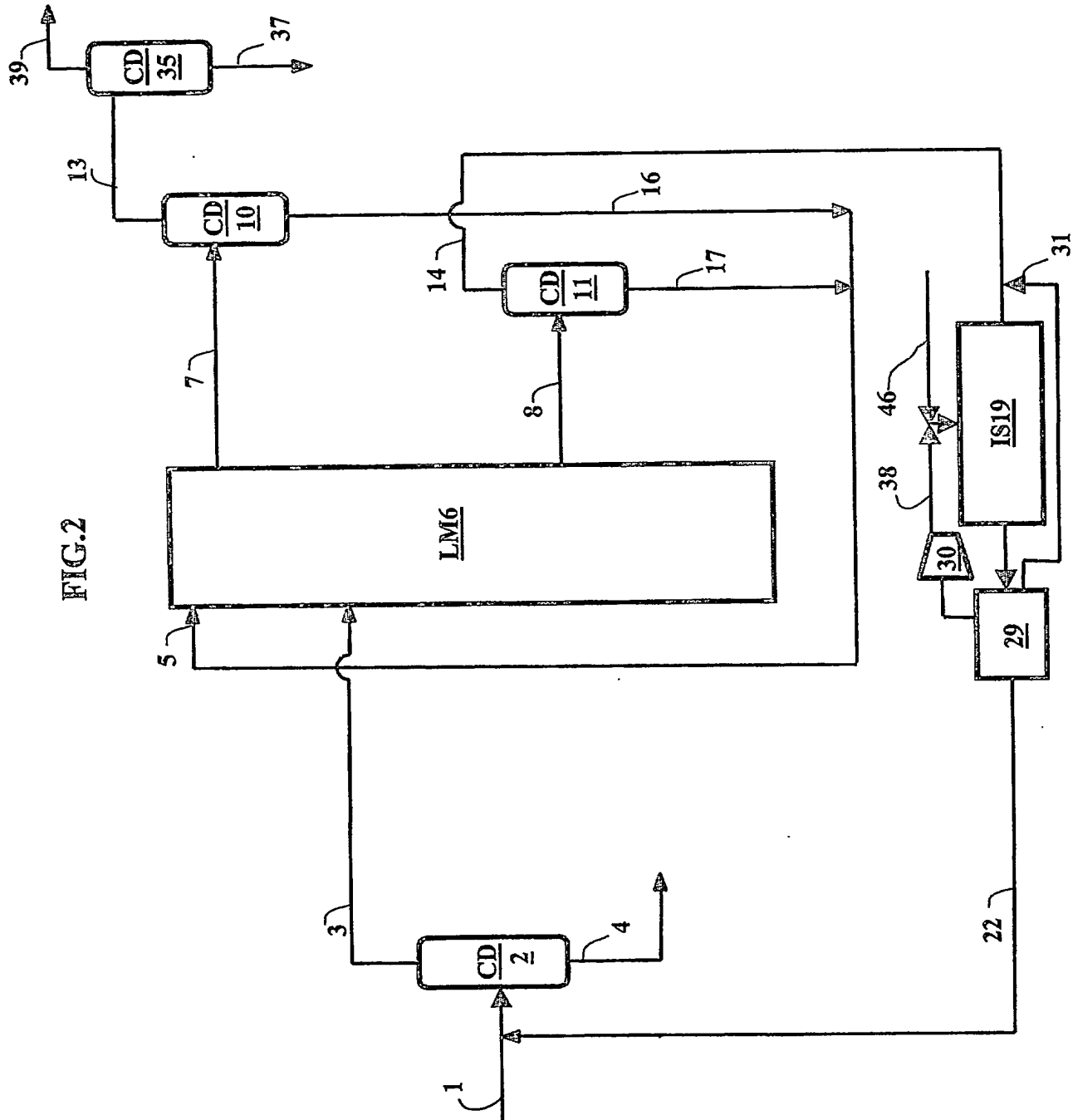
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le désorbant

30 utilisé dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est choisi parmi le paradiéthylbenzène, le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes en mélange.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport volumique du désorbant sur la charge dans l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est compris entre 0,5 et 2,5.
- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'unité de séparation en lit mobile simulé (LM6) est opérée à une température comprise entre 20°C et 250°C, et sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température opératoire et 2 MPa.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications 3 à 12 dans lequel la teneur en éthylbenzène de la seconde fraction distillée issue du raffinat-2 (flux 15) atteint au plus 5% poids.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'unité d'isomérisation en phase gazeuse (IS19) comprend une zéolithe de type structural EUO et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments dans une proportion pondérale de 0,01% à 2% par rapport au catalyseur.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur de l'unité d'isomérisation en phase gazeuse (IS19) contient une zéolithe EU-1 et du platine.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 3 à 15 dans lequel une partie du flux distillé issu du raffinat-2 (flux 15) est envoyé dans un ensemble d'unités permettant de produire du métaxylène et /ou de l'orthoxylène à haute pureté.
17. Utilisation du procédé selon l'une des revendications précédentes dans le cadre d'une modification d'une unité existante en vue d'une augmentation de la quantité de paraxylène produite.

FIG. 1





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 @ W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)		PC/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 13 964
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE PARAXYLÈNE COMPRENANT UNE ETAPE D'ADSORPTION ET DEUX ETAPES D'ISOMERISATION		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LEFLAIVE
	Prénoms	Philibert
Adresse	Rue	Les Jardins de Bures - Bat A 19 rue de Hacquimièrre
	Code postal et ville	19 114 410 BURES SUR YVETTE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	WOLFF
	Prénoms	Luc
Adresse	Rue	175 avenue Thiers
	Code postal et ville	69 100 016 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	HOTIER
	Prénoms	Gérard
Adresse	Rue	39 avenue Berthelot
	Code postal et ville	91 250 010 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 24 novembre 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

PCT/FR2004/002984

